

SÉRIE A
N° 1316

N° D'ORDRE :
2185

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François PREVET

1^{re} THÈSE. — LA STRUCTURE CRISTALLINE DU
SULFURE DE ZINC PHOSPHORESCENT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11^{er} Juin devant la Commission d'examen

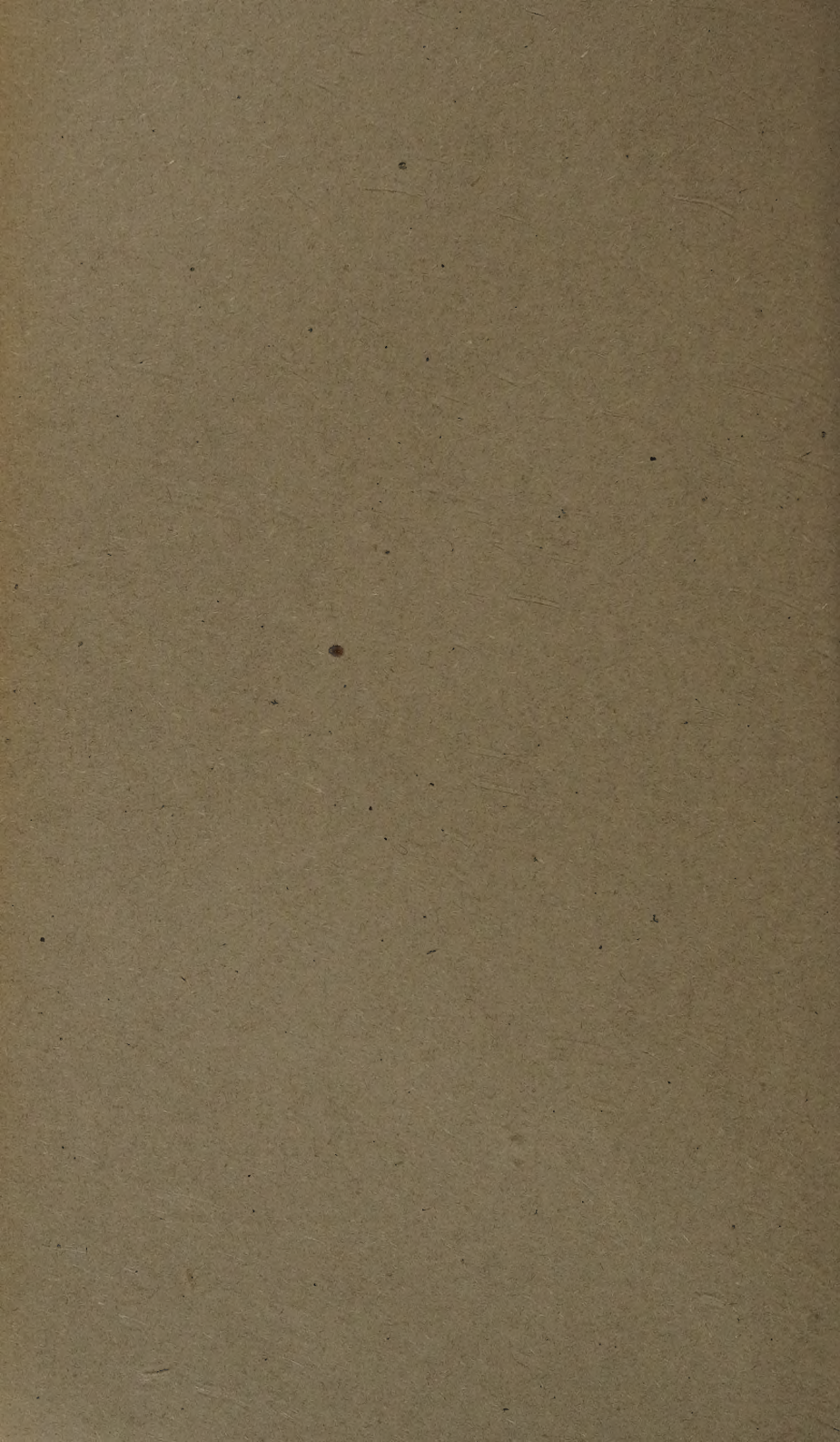
MM. G. URBAIN.	<i>Président.</i>
J. PERRIN.	} <i>Examineurs.</i>
A. COTTON.	

FONTENAY-AUX-ROSES

IMPRIMERIE LOUIS BELLENAND ET FILS

8 à 16, Route de Bièvres, 8 à 16

1931



SÉRIE A

N° 1316

N° D'ORDRE :

2185

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François PREVET

1^{re} THÈSE. — LA STRUCTURE CRISTALLINE DU
SULFURE DE ZINC PHOSPHORESCENT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Juin devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN. . . .	<i>Président.</i>
J. PERRIN. . . .	} <i>Examineurs.</i>
A. COTTON,	

FONTENAY-AUX-ROSES

IMPRIMERIE LOUIS BELLENAND ET FILS

8 à 16, Route de Bièvres, 8 à 16

1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

	MM.	
<i>Doyen</i>	C. MAURAIN, <i>Professeur</i> , Physique du globe.	
<i>Doyens honoraires</i>	M. MOLLIARD.	
<i>Prof. honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	
	H. LEBESQUE.	
	A. FERNBACH.	
	A. LEDUC.	
	E. HÉROUARD.	
	Emile PICARD.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	G. KENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	P. JANET.....	Electrotechnique générale.
	F. WALLERANT.....	Minéralogie.
	P. PAINLEVÉ.....	Mécanique analytique et mécanique céleste.
	M. CAULIERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	Emile BOREL.....	Calcul des probabilités et Physique mathém.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	Gabriel BERTRAND..	Chimie biologique.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
	Mme P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	G. URBAIN.....	Chimie générale.
	L. MARCHIS.....	Aviation.
	E. VESSIOT.....	Théorie des fonctions et théories des transformations.
<i>Professeurs</i>	A. COTTON.....	Physique générale.
	J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	Charles FABRY.....	Physique.
	R. LESPIEAU.....	Théories chimiques
	P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
	Charles PÉREZ.....	Zoologie.
	E. BLAISE.....	Chimie organique.
	P.-A. DANGEARD...	Botanique.
	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	Léon BERTRAND.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
	E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	G. JULIA.....	Mathématiques générales.
	Paul MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
	V. AUGER.....	Chimie appliquée.
	P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
	O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
	Eugène BLOCH.....	Physique théorique et physique céleste.
	A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
	L. LUTAUD.....	Géographie physique et géologie dynamique.
	Henri VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
	Ch. JACOB.....	Géologie.
E. PÉCHARD.....	P. PASCAL.....	Chimie minérale.
	Léon BRILLOUIN...	Théories physiques.
	E. ESCLANGON.....	Astronomie.
	H. BÉNARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
	MAUGUIN.....	Minéralogie.
	L. BLARINGHEM...	Botanique.
	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
	M. FRÉCHET.....	Calcul des Probabilités et Physique mathém.
	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
	BÉGUIN.....	Mécanique théorique des fluides.
	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
	DE BROGLIE.....	Théories physiques.
	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
A. GUILLEMOND..	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
	PRENANT.....	Zoologie.
	P. JOB.....	Chimie générale.
F. PICARD.....	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.

Secrétaire..... A. PACAUD

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

à Monsieur JEAN PERRIN
professeur à la Sorbonne,
membre de l'Institut

Hommage respectueux et profondément reconnaissant.

PREMIÈRE THÈSE

LA STRUCTURE CRISTALLINE
DU SULFURE DE ZINC
PHOSPHORESCENT

INTRODUCTION

1 — Parmi les corps phosphorescents, les sulfures alcalino-terreux forment un groupe nettement différencié. Leur phosphorescence se caractérise : par une longue durée qui peut dépasser plusieurs heures ; — par sa décroissance dont l'allure devient assez rapidement hyperbolique alors que celle des phosphorescences brèves est exponentielle ; — par sa sensibilité aux rayons infra-rouges qui, après une brève illumination, accélèrent la décroissance, le proche infra-rouge étant le plus actif ; la chaleur agit de même à des températures où il n'y a ni incandescence, ni action chimique sur les sulfures.

2 — D'autre part on sait depuis longtemps que ces sulfures ne sont phosphorescents qu'à l'état solide et que leur préparation doit toujours se terminer par une cuisson au four, c'est-à-dire qu'il faut organiser cet état solide ; la phosphorescence serait liée à une structure cristalline ou au moins très rigide.

3 — L'objet du présent travail est de montrer qu'il faut aller plus loin et que la compréhension de toutes les particularités de la phosphorescence des sulfures implique nécessairement la connaissance exacte de toutes celles de l'état cristallin de ces sulfures.

4 — J'ai essayé de le prouver sur Zn S qui est le sulfure alcalino-terreux le mieux défini et dont les formes cristallines sont bien connues. Je crois pouvoir le déduire de deux sortes de considérations : les conditions de la préparation du Zn S phosphorescent d'une part et l'étude directe de la structure des cristaux phosphorescents d'autre part.

* * *

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris. Je remercie vivement M. Jean Perrin de m'avoir permis de l'entreprendre et de m'avoir, ainsi que M. Francis Perrin, si souvent aidé de ses conseils.

Je remercie également M. Mathieu de m'avoir fait bénéficier de sa compétence en matière d'analyse par les rayons X et de l'installation de son laboratoire.

PREMIÈRE PARTIE

Les conditions de la préparation du Zn S phosphorescent quant au milieu cristallin.

5 — Les méthodes classiques et la méthode de l'explosion sont basées sur des principes différents ; néanmoins elles aboutissent à la formation de l'état de cristallisation nécessaire ; leurs moyens d'y parvenir sont intéressants à comparer.

CHAPITRE I

RÉALISATION DU MILIEU CRISTALLIN PAR LES MÉTHODES CLASSIQUES

6 — 1) *La méthode de Sidot.* Elle est intéressante à un double point de vue : par les circonstances mêmes de la découverte du Zn S phosphorescent d'une part et par sa grande simplicité théorique d'autre part.

7 — C'est en effet au cours de recherches sur la cristallisation du Zn S , alors qu'il s'efforçait de l'améliorer, que Sidot en 1866, découvrit la « blende hexagonale phosphorescente » ou blende de Sidot. Il chauffait fortement 4 à 5 grammes de blende naturelle ou de Zn S préparé par voie humide dans un tube de porcelaine où passait un courant gazeux d'azote ou de SO^2 , et il recueillait dans la partie froide quelques cristaux phosphorescents.

8 — J'ai répété l'expérience de Sidot dans divers gaz : N^2 , H^2S , SO^2 , CO^2 , H^2 . Réserve faite des cas où l'on produit une action violente, d'hydrogénation par exemple, qui détruit tout ou partie du sulfure, on obtient en quantité minime du Zn S dont la phosphorescence est bien celle de la « blende de Sidot ».

9 — Or on ne peut soutenir que des gaz aussi différents aient une action chimique commune, leur rôle est donc physique et l'explication théorique du phénomène est la suivante : la chauffe prolongée dissocie le Zn S en ses éléments ; comme il n'y a pas d'air dans le tube, il n'y a pas grillage du sulfure ; Zn et S distillent, entraînés par le courant gazeux, et viennent se condenser sur la paroi froide pour reformer Zn S .

10 — Ce qui est surtout remarquable, c'est que sans addition extérieure, le Zn S soit devenu phosphorescent par simple modification de son état cristallin au moyen d'une dissociation suivie d'une combinaison de Zn et de S à haute température.

La phosphorescence apparaît déjà comme la conséquence probable de la formation du milieu cristallin.

11 — II) *Les méthodes de cuisson avec fondants.* Devant le faible rendement et les difficultés expérimentales de la méthode de Sidot, Ch. Henry propose, en 1892, une méthode qui reste la base des méthodes les plus récentes : il s'agit surtout d'éliminer les impuretés toxiques pour la phosphorescence, par des précipitations successives du Zn ; l'opération se termine par une cuisson à température élevée, avec addition de corps fusibles. Mais pas plus que sur les phosphogènes et les poisons, les auteurs ne s'accordent sur la liste des fondants, ni même sur leur caractère indispensable ; toutefois, parmi les plus récents, R. Tomaschek et A.-A. Güntz déclarent nécessaires les fondants, notamment les chlorures alcalins et alcalino-terreux.

12 — Mais si, pratiquement, l'introduction de phosphogène et de fondants conduit à des méthodes de préparation du Zn S phosphorescent, le rôle des fondants complique singulièrement l'étude du milieu cristallin. On peut en effet concevoir que, à côté de son action sur la cristallisation, le fondant agisse chimiquement sur le Zn S , se combine au phosphogène par exemple dans une molécule complexe avec quelques molécules de Zn S .

13 — Je crois cependant pouvoir affirmer que le rôle favorable à l'état cristallin est le principal, les autres n'intervenant qu'autant qu'ils modifient l'état cristallin. Je me base sur la relativité de la notion même de fondant, sur l'existence du « produit bleu », sur l'action du sulfure de Cadmium comme diluant et sur l'analogie avec le rôle que peut jouer

l'anhydride borique dans la méthode par explosion, rôle que j'étudie spécialement au chapitre III.

14 — 1) Relativité de la notion même de fondant. Je souligne en passant que les fondants sont ajoutés au Zn S à la dose de quelques centièmes les phosphorogènes à l'état de trace. Tout d'abord les fondants peuvent se remplacer plus ou moins les uns les autres, malgré de notables différences chimiques, ainsi Mg F_2 par $\text{SO}_4 \text{ Na}^2 + \text{Ba Cl}^2$; en leur attribuant même une action chimique, celle-ci ne saurait donc être essentielle.

15 — Il y a plus, la notion même de fondant n'a aucun caractère absolu, comme il résulte des essais suivants : au cours de ces expériences, j'ai utilisé le four électrique à baguettes chauffantes de la maison Rhône-Poulenc, modèle pour dosage du carbone, qui permet d'obtenir toutes les températures jusqu'à 1400° dans la partie tubulaire centrale. J'ai employé des tubes de porcelaine et des tubes de silice opaque où l'on pouvait chauffer utilement jusqu'à 5 grammes de produit, et des nacelles de porcelaine, de silice opaque ou de quartz transparent contenant 1 à 2 grammes de Zn S + fondants : le four étant amené et maintenu à une température de régime déterminée, on y met le tube (avec la nacelle) contenant le mélange à cuire.

16 — Si l'on se place au point de vue de l'optimum de phosphorescence, cet optimum ne pouvant d'ailleurs être déterminé qu'avec une certaine approximation, on peut dégager les deux règles suivantes : la concentration optima de fondant et la durée optima de calcination décroissent à mesure que la température de cuisson augmente. A noter qu'aucun produit phosphorescent n'a pu être obtenu au dessous de 800° .

17 — Si l'on ajoute à cela que, d'après R. Coustal, les concentrations optima en phosphorogène Cu suivent une loi de décroissance analogue et que, dans la méthode de l'explo-

sion où la température atteint 3.000°, fondant et phosphorogène ont disparu de la préparation, on peut dresser le tableau suivant qui résume la loi générale de variation des optima avec la température de cuisson :

Température de cuisson :	800°	1.200°	1.400°	3.000°
Optimum de fondant.	$\geq 2 \text{ 0/0}$	1 0/0	$0,1 \text{ 0/0}$	0
Cu.....	10^{-4}	$0,7.10^{-4}$	$0,3.10^{-4}$	0
Durée de calcination.	2 heures	20 minutes	5 minutes	Quelques secondes

18 — La température de cuisson exerce une action physique sur le Zn S ; à mesure qu'elle s'élève, elle permet graduellement de supprimer le fondant, jusqu'à suffire à elle seule, donc le fondant agit physiquement sur le sulfure ; l'action de la température serait incompréhensible si celle du fondant était de nature chimique ou s'il intervenait dans la formation d'une molécule complexe, car à toute diminution de fondant devrait correspondre une diminution parallèle de la phosphorescence. Le fondant agit sur la formation du milieu cristallin ; la même conclusion s'applique au phosphorogène Cu.

19 — Ce qui importe pour la phosphorescence du Zn S, c'est qu'il prenne une structure rigide : aussi ne gagne-t-on rien à tremper le Zn S à la fin de la cuisson au four parce que l'état cristallin est déjà réalisé. J'ai essayé notamment dans l'eau à diverses températures et dans l'air liquide où j'ai projeté brusquement une nacelle contenant du Zn S et portée à 1400°. Cette chute supplémentaire de 205° n'a eu aucun effet notable sur la phosphorescence du produit.

20 — 2) Le « **Produit Bleu** ». Dans toutes les méthodes de préparation au four avec addition fusible, on recommande de suivre très exactement la technique, sans pour cela garantir que le produit obtenu soit dès la première fois bien phosphorescent. L'inconstance des résultats est en effet un grave inconvénient de ces méthodes ; je l'ai constaté souvent et notamment sur le « produit bleu ».

21 — J'ai appelé ainsi un Zn S présentant les caractères suivants : une fluorescence, à l'ultra-violet, bleue tirant sur le blanc, d'où son nom ; — une belle phosphorescence verte persistante ; — un noircissement photochimique intense et réversible avec le temps ; il n'a pas lieu si le produit est sous verre ; — enfin et surtout une extrême sensibilité aux rayons infra-rouges : la phosphorescence s'éteint presque instantanément lorsqu'on l'expose à une lumière contenant de l'infra-rouge. Cette sensibilité est environ 50 fois, celle des autres Zn S phosphorescents. Outre les applications pratiques, l'existence même d'un Zn S hypersensible aux grandes longueurs d'onde est fort intéressante par elle-même.

22 — J'ai préparé ce « produit bleu » au moyen d'une formule à plusieurs fondants. Malheureusement, il m'a été depuis lors impossible d'en préparer une nouvelle quantité, malgré plus de mille expériences où j'ai fait varier systématiquement tous les paramètres mis en jeu ; d'ailleurs la dernière portion du mélange initial avait déjà donné un Zn S ne présentant nullement les caractères du « produit bleu ».

23 — Il y a néanmoins un enseignement à tirer de ces échecs répétés, cas particuliers de l'infidélité des méthodes avec fondants : si l'addition d'un corps fusible intervenait par une action chimique même complexe, on comprendrait mal que l'application rigoureuse de la technique opératoire n'arrive pas à corriger l'inconstance des résultats et on aurait peine à concevoir qu'au cours de mes si nombreuses tentatives je n'aie pas réussi à déterminer à nouveau cette action chimique du fondant ou à reconstituer même partiellement la molécule complexe. Au contraire, si pour reproduire une phosphorescence avec toutes ses particularités, il faut connaître les conditions cristallines dont elles dépendent, on s'explique aisément que des techniques opératoires à peu près exclusivement chimiques donnent souvent des produits tout différents de ceux que l'on comptait obtenir. De là

viennent sans doute les divergences entre les auteurs sur l'utilité et sur la liste des fondants.

Si je n'ai pu refaire le « produit bleu » c'est que pas une fois je n'ai réussi à reproduire l'état cristallin exact dans tous les détails, d'ailleurs inconnus, qui conditionnent les caractères si remarquables du produit bleu.

Ici encore la phosphorescence se montre nettement comme un phénomène très différencié et très étroitement lié à la structure cristalline.

24 — 3) Le sulfure de Cadmium comme diluant. Cd S, la greenokite, doit être classée à part des autres fondants. Ceux-ci en effet exercent leur action favorable à des doses dont l'optimum ne dépasse pas quelques centièmes. Aux mêmes concentrations, à 2 0/0 par exemple, la greenokite se conduit comme un très bon fondant ordinaire. Mais si l'on augmente la proportion de Cd S, on peut aller beaucoup plus loin et jusqu'à 30 0/0 sans détruire la phosphorescence ; on observe seulement qu'elle passe du vert au rouge et que sa persistance diminue graduellement ; au delà de 30 0/0 de Cd S, la phosphorescence disparaît rapidement. Un Zn S cuit au four avec Cd S présente sous le microscope un aspect cristallin homogène qui ne diffère de celui de la würtzite que par la couleur (A.-A. Güntz).

25 — La simple considération des structures cristallines permet de donner à ces phénomènes une explication satisfaisante : la greenokite Cd S est isomorphe du Zn S hexagonal, son édifice cristallin reproduit très exactement celui de la würtzite à une échelle un peu plus grande. La cuisson au four d'un mélange de Zn S et de Cd S produit une syncrystallisation ; les cristaux ont la même forme et les dimensions de la maille mixte résultante sont comprises entre celles de la maille de la würtzite seule et celles de la maille de la greenokite seule. S'il est vrai que la phosphorescence est entièrement conditionnée par la structure cristalline, on doit s'at-

tendre à ce qu'un édifice cristallin très semblable à celui d'un corps phosphorescent soit lui-même phosphorescent, et à ce que, dans ce cas, à une maille cristalline plus grande corresponde une longueur d'onde de phosphorescence plus grande. Or la couleur de la phosphorescence du Zn S est verte donc celle de la phosphorescence du mélange Cd S—Zn S cuit au four doit être plus près du rouge et cela d'autant plus que la proportion de Cd S augmente et avec elle les dimensions de l'unité de structure. C'est bien là ce qu'on observe. Mais il y a plus. Si l'on poursuit le raisonnement précédent on est amené à prévoir que Cd S doit avoir une phosphorescence infra-rouge : en effet puisque la longueur d'ondes augmente avec la proportion de Cd S et que pour 30 0/0 de greenokite la couleur de phosphorescence est rouge, si l'explication proposée correspond bien à la réalité des faits, la longueur d'ondes doit être dans l'infra-rouge, lorsqu'on arrive à 100 0/0 de Cd S .

26 — Or, j'ai pu mettre en évidence la phosphorescence infra-rouge du Cd S au moyen de mon Zn S hypersensible le « produit bleu ». Voici comment j'ai opéré : tout d'abord du Cd S excité à l'ultra-violet et placé aussitôt sur un écran de produit bleu irradié ne donne rien de net, la phosphorescence infra-rouge du Cd S est trop faible pour agir dans ces conditions sur celle du Zn S même hypersensible.

Pour mettre le phénomène en évidence, j'ai mélangé une partie de produit bleu et deux parties de Cd S bien cristallisé, obtenu par union directe de Cd et de S à température élevée en présence d'une petite quantité d'acide borique qui assure une bonne cristallisation, et j'ai observé la loi de décroissance du produit obtenu : si le Cd S agissait seulement pour diluer le ZnS phosphorescent, l'intensité devrait être diminuée comme dans le cas d'un mélange en mêmes proportions de produit bleu avec une poudre inerte de même couleur que Cd S ; mais la loi de décroissance devrait rester la même.

C'est d'ailleurs sur ce principe, vérifié expérimentalement, qu'est basé le phosphoromètre à tubes de R. Coustal.

D'autre part, R. Coustal a montré que la décroissance de la phosphorescence du Zn S est représentée par des formules du type : $I = \frac{C}{t^n}$, n étant une fonction croissante de la température.

J'ai déterminé, suivant sa méthode de mesure, le n correspondant au produit bleu et le n' du mélange ci-dessus produit bleu + Cd S. J'ai trouvé qu'à 20° C, température restée constante durant toute l'expérience, n' dépasse n de 1,4.

Il y a donc accélération de la déperdition de phosphorescence. Elle est du même ordre de grandeur que si l'on avait examiné à 100° C environ le produit bleu. Comme cette diminution de la persistance ne peut s'expliquer que par une action de la chaleur ou de l'infra-rouge et que Cd S n'a évidemment pas pu produire une élévation de température, c'est que le sulfure de cadmium a une phosphorescence infra-rouge.

C'est bien le résultat prévu à priori par la seule considération du milieu cristallin, ce qui confirme à nouveau que la phosphorescence dépend étroitement de la structure cristalline.

L'expérience avait été faite tout d'abord avec du Zn S phosphorescent autre que le produit bleu, mais le résultat était trop peu net pour permettre à lui seul une conclusion.

J'ai ensuite cherché à mettre directement en évidence cette phosphorescence infra-rouge. Comme on ne pouvait s'attendre qu'à des intensités extrêmement faibles, j'ai eu recours à un artifice : j'ai illuminé un écran de Cd S plongé dans l'air liquide et j'ai provoqué un réchauffement brusque par immersion dans un liquide incongelable (alcool). Par analogie avec ce qui se passe pour Zn S, on pouvait s'attendre à ce que l'émission phosphorescente fût considérablement accrue : entre la cuve contenant l'alcool et l'écran de produit bleu excité, j'ai interposé une plaque de cuivre

percée d'un trou et j'ai obtenu sur l'écran l'image du trou provoquée par l'action extinctrice du rayonnement infra-rouge du Cd S .

J'ai constaté de plus qu'à la température de l'air liquide, le Cd S acquiert une fluorescence verte que suit une courte phosphorescence jaune. Ceci constitue une analogie de plus avec Zn S à phosphorescence verte qui, dans l'air liquide, a une fluorescence violette extrême et une phosphorescence bleue-violette.

27 — En outre la phosphorescence infra-rouge du Cd S permet de comprendre pourquoi la phosphorescence du Zn S cuit au four avec Cd S décroît plus vite que celle de la würtzite : dans ce Zn S—Cd S , il y a d'une part des cristaux de maille mixte et d'autre part des cristaux de Zn S et des cristaux de Cd S intimement mélangés. La phosphorescence infra-rouge de ceux-ci diminue la persistance de l'ensemble ; on pourrait objecter que le Zn S présent ici n'est pas du Zn S hypersensible aux grandes longueurs d'ondes, mais la cuisson au four a rendu l'union Zn S , Cd S beaucoup plus intime qu'un simple mélange fait à froid, ce qui permet à cet infra-rouge même faible de produire son effet. A cela il faut ajouter l'action inhibitrice propre de la longueur d'ondes des cristaux mixtes sur la phosphorescence du Zn S .

Ainsi cette idée théorique générale que les particularités de la phosphorescence sont étroitement conditionnées par celles de la structure cristalline, s'est montrée particulièrement féconde dans le cas du Cd S ; elle a permis de donner une explication satisfaisante de ce que l'on observe sur des mélanges cuits au four de Zn S et de Cd S où l'on augmente la proportion de Cd S : virage de la phosphorescence du vert au rouge et diminution graduelle de la persistance. Cette conception théorique de la phosphorescence a de plus permis de prévoir que le Cd S pouvait être phosphorescent dans l'infra-rouge et l'expérience a confirmé l'existence de cette phosphorescence infra-rouge.

CHAPITRE II

RÉALISATION DU MILIEU CRISTALLIN PAR LA MÉTHODE DE L'EXPLOSION

28 — I) L'originalité de la méthode de R. Coustal consiste en ce que l'énergie nécessaire à l'organisation cristalline indispensable à la phosphorescence est fournie directement par la réaction explosive : $\text{Zn} + \text{S} = \text{Zn S} + 43.000 \text{ calories}$.

Ainsi une seule opération suffit à préparer le Zn S et à le rendre phosphorescent.

Cette méthode présente de grands avantages pratiques. D'abord la technique est relativement simple et facile à appliquer : on mélange intimement du Zn et du S en proportions moléculaires. Le Zn et le S doivent être très finement pulvérisés sinon la réaction n'a pas lieu. Les grains de Zn doivent être d'une grosseur de l'ordre du micron, il n'est pas indispensable que le S soit en poudre aussi impalpable mais il faut tamiser le mélange Zn + S avant la réaction. Pour déclencher celle-ci il suffit de toucher le mélange avec une allumette ou toute autre flamme : il se produit immédiatement une explosion violente accompagnée d'une épaisse fumée blanche de Zn S. La masse spongieuse et cristalline qui reste est du Zn S phosphorescent ; l'incorporation préalable d'un excès de S diminue la violence de la réaction et améliore le rendement.

La méthode est extrêmement fidèle : si l'on applique convenablement le mode opératoire, elle donne des résultats tout à fait constants ; c'est la seule sur laquelle on puisse absolument compter. Cependant elle n'est pas sans danger pour la personne et la santé de l'opérateur, qui doit être spécia-

lement protégé. (Voir note additionnelle à la fin du présent travail.)

29 — II) Au point de vue théorique, son importance n'est pas moins grande ; elle a conduit à des résultats remarquables :

1^o) Elle permet d'obtenir des produits phosphorescents sans phosphorogène. C'est ainsi que R. Coustal a pu préparer un Zn S ayant une très belle phosphorescence verte à partir de Zn spectroscopiquement pur, exempt de Cu. L'existence d'un Zn S très phosphorescent en l'absence de toute trace de phosphorogène constitue un nouvel argument en faveur de ma conception de la phosphorescence : en effet les théories actuelles admettent que Cu est combiné avec du Zn S dans une grosse molécule complexe qui constitue le centre photo-luminescent. Puisque le phosphorogène n'est pas indispensable, il ne peut plus être question de combinaison chimique et c'est bien Zn S lui-même qui est phosphorescent.

30 — 2^o) R. Coustal a établi que les notions de phosphorogènes et de poisons sont relatives ; il y a seulement des métaux qui se montrent « hyperactifs » vis à vis de la phosphorescence du Zn S, c'est-à-dire qui agissent sur elle à l'état de trace quand on les incorpore au mélange explosif Zn + S, tandis que tous les autres métaux n'agissent qu'à des doses beaucoup plus fortes. Ce sont Mn, Fe, Co, Ni, et Cu de numéros atomiques 25, 26, 27, 28 et 29 (Zn = 30).

Partant de l'hypothèse que toutes les particularités de la phosphorescence sont entièrement conditionnées par celles de la structure cristalline, j'ai été amené à proposer l'explication suivante du rôle joué par les phosphorogènes dans les méthodes de préparation du Zn S phosphorescent par cuisson au four : ce rôle consisterait en une action catalytique des phosphorogènes sur la formation de la structure cristalline nécessaire. On s'expliquerait ainsi la possibilité de se passer de phosphorogène lors de la méthode par explosion et cela

à la faveur de la violence de la réaction. On comprend ainsi comment les quantités nécessaires lors de la méthode par cuisson au four peuvent décroître progressivement ; toutes choses qui seraient incompréhensibles si les phosphorogènes intervenaient par une action chimique.

On comprend de même comment l'action des métaux hyperactifs peut varier notablement selon les conditions physiques de la préparation.

31 — III) J'ai effectué de nombreuses expériences avec la méthode de l'explosion dans le but d'apporter de nouvelles preuves de l'idée générale que la structure cristalline avec tous ses détails conditionne la phosphorescence dans toutes ses particularités. J'ai cherché à produire une modification du milieu cristallin de façon à vérifier que la phosphorescence varie et à établir entre les deux phénomènes une corrélation aussi étroite que possible. Afin de les rendre plus faciles à observer, je me suis efforcé d'améliorer l'état cristallin du sulfure, ce qui devait, selon l'idée théorique, augmenter sa phosphorescence.

32 — Il faut remarquer que la méthode constitue déjà une preuve par elle-même. En effet dans la réaction explosive $\text{Zn} + \text{S} = \text{Zn S} + 43.000$ calories, il y a formation de Zn S porté, par la chaleur dégagée, à 3.000°C environ et en même temps apparition de la phosphorescence. Il n'y a ici ni fondant ni phosphorogène ; le seul traitement que le Zn S ait subi pour devenir phosphorescent est d'avoir été cuit à très haute température ; or le Zn S obtenu forme une masse cristalline, Il apparaît donc bien ici que c'est l'apparition d'une structure cristalline convenable qui a provoqué l'apparition de la phosphorescence.

J'ai employé, pour ces expériences, le mélange explosif $\text{Zn} + \text{S}$ dans les proportions moléculaires, le Zn étant spectroscopiquement pur, exempt de Cu et finement pulvérisé comme le S .

33 — 1°) Action d'une compression préalable. Je pensais améliorer la réaction en rendant plus intime le mélange $\text{Zn} + \text{S}$. La compression se faisait dans un petit cylindre d'acier étamé, en opérant avec précaution vu les dangers d'explosion par choc ou échauffement de la masse. Je faisais ensuite réagir le culot détaché et gratté avec un morceau de Zn pur pour éliminer les traces métalliques venant des parois. Les faibles pressions sont sans action notable. A mesure que la pression augmente l'allumage de la réaction devient plus difficile, la phosphorescence s'abîme, on voit apparaître des points obscurs qui deviennent plus nombreux. Au delà de la pression de 50 kg par cm^2 il devient impossible d'amorcer l'explosion. Les points obscurs sont des grains de Zn qui n'ont pas réagi faute de S dont une partie est brûlée pendant l'allumage.

34 — 2°) Action des fondants. Je voulais voir si leur action favorable se retrouvait dans la méthode de l'explosion. J'en ai essayé un grand nombre soit seuls, soit mélangés à l'état cristallisé, ou à l'état de sels fondus. Je les incorporais en poudres fines au mélange explosif dans des proportions variant de 1 à 10 0/0 du total. La violence de l'explosion diminue; au-dessus de 5 0/0, l'allumage devient parfois difficile et au-delà de 10 0/0 de substance étrangère, l'explosion ne se produit plus.

Tous les fondants y compris les sels de Zn altèrent la phosphorescence. La réaction est trop rapide pour qu'ils puissent exercer leur action sur la cristallisation et ils laissent dans la masse un métal étranger en proportion nuisible à la phosphorescence.

35 — 3°) Action des substances vitrifiantes. Cet essai avait pour but de savoir si l'on pouvait fixer en quelque sorte l'état du sulfure dès l'explosion en l'incorporant dans un vitrifiant.

J'ai essayé, dans les mêmes conditions que les fondants, les diverses variétés de silice notamment, les silicates alca-

lins, le silicate de Zn. Ils altèrent tous la phosphorescence du Zn S ; outre la présence du métal étranger dans le cas des silicates, la vitrification détruit en partie l'état de cristallisation du sulfure et par suite la phosphorescence.

36 — 4°) J'ai essayé sans plus de succès un grand nombre d'autres substances.

Cet ensemble d'effets défavorables sur la phosphorescence provient vraisemblablement de ce qu'aucun des corps essayés n'a réussi à améliorer la cristallisation du sulfure.

Il en est de même d'une température inférieure à 3.000° : si l'on cuit au four du Zn S préparé par explosion, sa phosphorescence diminue quelles que soient les conditions du recuit. Je l'ai vérifié en variant les phosphorogènes, les fondants, les durées de calcination, les températures de cuisson ainsi que les produits explosés.

Bien entendu si l'on dilue le mélange explosif $\text{Zn} + \text{S}$ avec du Zn S explosé, le Zn S résultant est homogène. Ainsi se trouve confirmé que la température de cuisson est l'élément dominant de la préparation du Zn S phosphorescent ; dans la méthode de l'explosion sa seule action suffit.

Seul un fondant très particulier ne présentant aucun des inconvénients des corps essayés était susceptible de favoriser la formation du milieu cristallin indispensable à la phosphorescence : l'acide borique possède les qualités requises.

CHAPITRE III

L'ACIDE BORIQUE

37 — L'action favorable de l'acide borique est un cas particulièrement net de variations corrélatives de la qualité de la phosphorescence et de celle du milieu cristallin. Il m'a permis de montrer que l'augmentation de la phosphorescence est due à l'amélioration de l'état de cristallisation du Zn S .

Ajouté au mélange explosif $\text{Zn} + \text{S}$, l'acide borique rend le sulfure inaltérable à l'air et à l'humidité ; même après un séjour de plusieurs jours dans l'eau, un tel sulfure conserve ses qualités phosphorescentes. Ainsi que nous le verrons, cette meilleure résistance aux actions extérieures se retrouve dans le fait que la pulvérisation ne transforme pas la würtzite phosphorescente en blende comme cela arrive pour la würtzite ordinaire.

L'acide borique exerce ses effets favorables à la fois sur la phosphorescence et sur le milieu cristallin.

38 — I) *Action sur la phosphorescence.* Lorsqu'on incorpore une quantité convenable d'acide borique au mélange $\text{Zn} + \text{S}$, on obtient après explosion un sulfure dont la phosphorescence est fortement accrue ; elle peut être augmentée dans le rapport de 1 à 4 ; la persistance de la phosphorescence est également améliorée. Si l'on étudie la loi de décroissance de ces sulfures boriqués, on constate que cette loi a la même forme générale que celle du produit non boriqué. Dans les conditions optima la persistance est légèrement meilleure que celle des produits commerciaux (préparés selon les indications de M. Güntz). La lumière de phospho-

rescence émise par le produit avec acide borique a exactement la même composition que celle émise par le Zn S sans acide borique, ce qui écarte l'idée d'expliquer l'accroissement d'intensité par la phosphorescence brève propre de l'acide borique, compte tenu toutefois que durant les premières secondes qui suivent l'excitation, la phosphorescence propre de l'acide borique se superpose à celle du Zn S.

39 — II) *Action sur le milieu cristallin.* L'acide borique agit non en modifiant telle ou telle particularité de la structure cristalline, mais en rendant plus parfaite la réalisation de cette structure.

Son action est purement physique : l'anhydride borique dissout dès sa formation le Zn S qui cristallise aussitôt.

40 — 1) **Son action est purement physique.** En effet : a) elle s'exerce pour des doses comprises entre 2 et 20 0/0. La violence de l'explosion est diminuée mais nettement moins que pour des doses semblables d'autres substances. Alors qu'il est souvent difficile de dépasser 5 0/0 de substance inerte — au delà les produits sont, de plus, souvent hétérogènes — et que 10 0/0 est un maximum parce que l'explosion ne s'allume plus, on peut mettre jusqu'à 20 0/0 d'acide borique sans nuire à l'homogénéité du produit. L'action optimum est atteinte pour la dose de 5 0/0 et se maintient identique jusqu'à 15 0/0. Il faut noter que cet optimum s'entend pour une répartition homogène de l'acide borique au sein du mélange explosif, par exemple par un passage au tamis n° 80 ; si l'on se contente d'un broyage au mortier on voit apparaître des maxima et des minima d'intensité, d'ailleurs variables d'une fois à l'autre.

b) L'explosion ne modifie pas sensiblement la proportion d'acide borique. Cela résulte des dosages d'acide borique effectués dans les produits utilisés et dans les Zn S boriqués préparés par explosion. J'ai employé la méthode dite des polyalcools qui est basée sur la variation du Ph. Dans le cas

des sulfures, il faut d'abord éliminer le Zn par CO^3Na^2 , puis chasser CO^2 .

c) Un diagramme aux rayons X de Zn S phosphorescent préparé par explosion et non boriqué est identique à celui du même produit boriqué, ce qui est d'accord avec ma conception de l'action de l'acide borique d'après laquelle celui-ci favoriserait la formation de la structure nécessaire à la phosphorescence sans en modifier aucun caractère.

41 — 2) C'est B^2O^3 qui agit. L'acide borique n'agit pas chimiquement ; en effet, son action ne peut être due à la formation de borate de Zn lui-même nuisible à la phosphorescence, ni à l'apparition de borure de Zn car alors le séjour du produit dans l'eau devrait altérer sa phosphorescence, or, il n'en est rien, les borates et le Bore lui-même sont également nuisibles, ce n'est donc pas l'atome de Bore qui intervient.

Seul le borate d'ammoniaque agit comme l'acide borique et peut lui être entièrement substitué en tenant compte de sa teneur en acide borique : tout au plus peut-on noter que les Zn S au borate de Am ont une phosphorescence un peu plus blanche. Le sel commercial contient en général 63 0/0 de B^2O^3 et 7,7 de NH^3 environ, ce qui correspond sensiblement à la formule $4 \text{ B}^2\text{O}^3 (\text{NH}^4)^2 \text{O} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. Pratiquement au lieu de 5 0/0 d'acide borique, on mettra 10 0/0 de borate de Am.

L'explication de l'équivalence du borate de Am et de l'acide borique est la suivante : la chaleur dégagée par la réaction explosive décompose rapidement le borate en ses éléments B^2O^3 , NH^3 , H^2O et de même l'acide borique en B^2O^3 et H^2O . NH^3 et H^2O sont éliminés dans les fumées et B^2O^3 reste dans la masse. Dans le cas d'un borate métallique, ou le sel est simplement déshydraté sans libération de B^2O^3 , ou il est décomposé et il reste un métal étranger qui nuit à la phosphorescence.

L'acide borique et le borate d'Am agissent par le B^2O^3 qu'ils contiennent. D'ailleurs ceci est confirmé par l'observa-

tion suivante : les différents acides boriques (en paillettes, cristallisé...) ont des actions tout à fait comparables, or ils renferment des proportions voisines de B^2O^3 , 55 0/0 environ, seul l'acide fondu et pulvérisé est plus actif, il contient 99 0/0 de B^2O^3 .

Il est donc bien établi que l'action favorable de l'acide borique est due au B^2O^3 qu'il contient.

42 — 3) B^2O^3 agit par dissolution du Zn S, qui au fur et à mesure de sa formation se dissout et se dépose bien cristallisé. En effet : a) si l'on examine de près la masse pendant l'explosion et aussitôt après, on constate que Zn S est mou, comme pâteux ; il a l'aspect d'un corps qui se solidifie après fusion. La masse durcit rapidement à l'air ; elle forme un magma blanc de petits cristaux enchevêtrés. Elle est d'autant plus dure qu'il y a plus d'acide borique ; au-dessus de 10 0/0, elle se prend en un bloc assez difficile à pulvériser.

b) B^2O^3 a la propriété de dissoudre les oxydes métalliques à température élevée et c'est un excellent minéralisateur pour le système hexagonal. On l'emploie à la préparation du corindon artificiel à partir de $Al^2 O^3$. B^2O^3 dissout l'alumine qui se dépose bien cristallisée et $B^2 O^3$ se volatilise.

Les choses se passent de même ici.

c) Pour établir de façon irréfutable que B^2O^3 agit comme un fondant, c'est-à-dire que son action se borne à produire une meilleure cristallisation du milieu, il fallait pouvoir l'enlever du Zn S explosé sans en altérer la phosphorescence. C'est ce que j'ai pu faire en utilisant l'acétone qui est à la fois un excellent dissolvant de l'acide borique et dépourvu d'action sur Zn S : j'ai épuisé du Zn S à 5 0/0 d'acide borique par de l'acétone pur. Le liquide évaporé laisse un résidu qui a tous les caractères de l'acide borique, notamment ses caractéristiques luminescentes et le Zn S restant conserve sa phosphorescence inchangée. J'ai également laissé pendant plus de 6 mois du Zn S borié en contact avec un grand

excès d'acétone. Compte tenu d'un très léger écrasement des magma cristallins dû principalement aux agitations, les résultats ont été identiques, bien que la masse de B^2O^3 retirée ait été trouvée sensiblement égale à celle qui avait été introduite.

L'acide borique est donc le fondant par excellence de la méthode par explosion. Son action rappelle un peu celle de Cd S dans la méthode de cuisson au four : l'un et l'autre empêchent la formation de blende pendant le refroidissement. Mais ici la maille cristalline n'est pas modifiée, le Zn S est simplement mieux cristallisé qu'en l'absence de B^2O^3 et cette amélioration de l'état cristallin provoque l'accroissement de la phosphorescence.

L'action favorable à la cristallisation de B^2O^3 me paraît une excellente preuve de la dépendance des particularités de la phosphorescence vis-à-vis du milieu cristallin du Zn S .

DEUXIÈME PARTIE

Etude directe de la structure des cristaux du Zn S phosphorescent.

43 — L'examen des conditions dans lesquelles les méthodes de préparation du Zn S phosphorescent réalisent la formation du milieu cristallin du sulfure m'a permis de vérifier l'exactitude de ma conception théorique que les particularités de la phosphorescence sont étroitement conditionnées par celles de la structure cristalline.

J'ai voulu ensuite étudier directement la structure cristalline du Zn S phosphorescent et, si possible, déterminer quelques-unes des particularités de sa structure : j'ai vérifié que le Zn S phosphorescent est bien de la würtzite et j'ai trouvé d'autre part que l'aptitude à la phosphorescence est corrélative d'une meilleure cristallisation et d'une plus grande stabilité de structure.

CHAPITRE I

LE Zn S PHOSPHORESCENT A LA STRUCTURE DE LA WURTZITE

44 — La méthode d'analyse que j'ai employée pour étudier directement la structure du Zn S est l'analyse par les rayons X. Comme les grains de Zn S phosphorescent ont généralement des dimensions de l'ordre de 10^{-2} cm au plus, c'est la méthode des poudres cristallines de Hull-Debye et Scherrer qu'il convient d'appliquer. Elle conduit à des diagrammes où, étant donnée l'étroitesse des films utilisés, les lignes de diffraction apparaissent comme des lignes droites.

J'ai étudié un certain nombre de Zn S phosphorescents ou non et je reproduis ci-contre une liste de photographies obtenues par cette méthode.

N° DE LA PHOTOGRAPHIE

ORIGINE DU ZnS

- 1..... ZnS phosphorescent : méthode de l'explosion sans B_2O_3 .
- 2..... ZnS phosphorescent : méthode de l'explosion avec B_2O_3 .
- 3..... Würtzite naturelle broyée (1).
- 4..... Blende naturelle broyée (2).
- 5..... ZnO.
- 6..... ZnS de la photo n° 1, broyé.
- 7..... ZnS phosphorescent commercial (préparé selon les indications de M. Güntz.)
- 8..... — triboluminescent (phosphorogène : Mn).
- 9..... — de la photo n° 7, broyé.
- 10..... — phosphorescent, méthode du four.
- 11..... — préparé par voie sèche.
- 12..... — phosphorescent : méthode de l'explosion, poudre très fine (diamètre moyen des grains : 2μ 7).

(1) Cet échantillon provenant du classique gisement de Průbram (Bohême), appartient à la collection de Minéralogie du Muséum. M. Orcel a bien voulu vérifier ses caractéristiques avant le broyage.

(2) Cet échantillon provient de la collection de Minéralogie de la Faculté des Sciences. Il a été très obligeamment prêté par M. Mauguin

N° DE LA PHOTOGRAPHIE

ORIGINE DU ZnS

- 13..... — préparé par voie humide.
- 14..... — würtzite artificielle (nouveau procédé).
- 15..... — würtzite artificielle broyée (nouveau procédé modifié).
- 16..... — würtzite artificielle (nouveau procédé modifié).

On déduit immédiatement que, si on laisse de côté le n° 5 (Zn O), on peut classer les Zn S en deux catégories : ceux qui donnent le diagramme de la blende et ceux qui donnent celui de la würtzite.

45 — 1) Ont la structure de la blende : les Zn S n°s 4, 3, 15, 11, et 13, 14 (ces deux derniers à peu près amorphes).

On peut être surpris de voir figurer dans ce premier groupe la würtzite naturelle (n° 3). C'est que par broyage, la würtzite se transforme en blende qui est la variété stable à basse température. Le point de transformation se trouve vers 1.050° ; néanmoins avec des fondants appropriés, on peut obtenir de la würtzite au-dessous de cette température. Or, il me fallait les diagrammes de référence des deux variétés cristallines afin de leur comparer ceux des Zn S étudiés, et cela sous peine de renoncer à faire cette comparaison entre diagrammes obtenus de la même façon, ce qui aurait enlevé aux résultats une partie de leur signification. Pour la blende naturelle, il n'y avait aucune difficulté, mais puisque la würtzite perd facilement sa structure par pulvérisation, il me fallait préparer directement de la würtzite en poudre : j'ai employé le procédé de Luther Fuller (1) qui consiste à chauffer pendant une heure à 1100° du Zn S obtenu par voie humide, additionné de 10 0/0 de Na Cl — cuisson et refroidissement doivent se faire dans l'hydrogène —. L'opération menée exactement comme le dit l'auteur m'a donné le Zn S non phosphorescent n° 14 qui est à peu près amorphe ; son diagramme est le moins bon de tous, il paraît correspondre à celui de la blende, en tout cas, il n'a rien de commun avec celui de la würtzite.

(1) LUTHER FULLER : *Phil. Magazine* (7) 8, 658 (1929). L'auteur justifie sa méthode par des mesures cristallographiques.

C'est un nouvel exemple de l'incertitude des méthodes de cuisson au four même pour les Zn S non phosphorescents. Luther Fuller n'indique pas l'origine exacte de son Zn S qui n'avait pas dû être préparé dans les mêmes conditions que celui que j'ai employé, j'ai pourtant réussi à obtenir le diagramme n° 16 qui est bien celui de la würtzite, simplement en supprimant Na Cl .

46 — 2) Ont la structure de la würtzite : les Zn S nos 16, 12, 2, 1, 10, 6, et 8, 9, 7, (ces trois derniers étant en plus gros cristaux donnent des photographies moins nettes).

Il en résulte cette conséquence importante : ce deuxième groupe comprend tous les Zn S phosphorescents dont aucun n'a donné le diagramme de la blende. Or ils ont été préparés dans des conditions tout à fait différentes : méthode par explosion ou au four, présence ou absence d'acide borique, de phosphorogènes, de fondants, et leurs propriétés phosphorescentes ne diffèrent pas moins : intensité, persistance, couleur, présence ou non de triboluminescence. De sorte que cette structure unique ne peut être attribuée à telle circonstance de la préparation ou à telle qualité de la phosphorescence : on peut donc dire que le Zn S phosphorescent a la structure cristalline de la würtzite.

47 — Par ailleurs je n'ai jamais trouvé de blende pure phosphorescente. Cependant d'après certains auteurs et notamment A.-A. Güntz, la blende posséderait une certaine phosphorescence, ce qui a même conduit R. Tomaschek à affirmer avec Tiede et Schleede que la structure cristalline n'a aucune influence sur la phosphorescence.

En réalité ce n'est qu'en apparence que la blende est quelquefois phosphorescente : elle doit cette qualité à une petite quantité de würtzite phosphorescente qu'elle contient. Il arrive en effet souvent que la blende renferme un peu de würtzite qu'il est difficile d'éliminer complètement. Les propriétés des deux formes cristallines du Zn S sont d'ailleurs très

voisines ; on les distingue généralement par trois caractères :

a) La densité : la différence des densités est très faible, de quelques millièmes. Le fait que la blende soit légèrement plus dense que la würtzite est d'accord avec celui que la blende soit la variété stable à la température ordinaire.

b) La biréfringence : seule la würtzite est biréfringente. J'ai cependant rencontré un certain nombre de blendes, non phosphorescentes, qui semblaient plus ou moins biréfringentes ; cette propriété anormale était due, comme dans le cas de la phosphorescence, à de petits cristaux de würtzite inclus dans la blende.

c) Le système cristallin : la blende est cubique, la würtzite hexagonale. Cependant certains auteurs n'ont pas hésité à affirmer qu'il n'en était rien : la blende ne serait cubique qu'en apparence, elle serait constituée par de très petites fibres de cristaux de würtzite dont la superposition annulerait la biréfringence. Il y aurait là quelque chose d'analogue à ce qui se passe pour les deux variétés du Soufre, octaédrique et prismatique.

Sans aller si loin, il faut reconnaître avec M. Mauguin que les différences entre les structures des deux variétés cristallines blende et würtzite se réduisent à peu de choses.

Ainsi, même cristallographiquement, la blende et la würtzite sont très voisines. Les différences entre la würtzite et la würtzite phosphorescente sont à coup sûr encore beaucoup plus minimes puisque les trois caractères ci-dessus ne permettent pas de distinguer le Zn S phosphorescent, ainsi je n'ai remarqué aucune différence entre la würtzite et les divers Zn S phosphorescents quant à la biréfringence : l'aspect en nicols croisés est le même.

Comme les particularités de la phosphorescente dépendent étroitement de celles de la structure cristalline, il en résulte que ces particularités de structure doivent être très fines et difficiles à observer.

48 — J'ai également vérifié que les autres sulfures alcalino-terreux phosphorescents (Ca S, Mg S...) sont des corps cristallisés et j'ai observé sur un Sr S, dont la phosphorescence était très fortement altérée, que son état cristallin avait presque disparu. L'étude de ces sulfures alcalino-terreux est beaucoup plus incertaine que celle du Zn S parce qu'il est extrêmement difficile d'avoir des produits purs de composition chimique définie : ainsi le Ca S phosphorescent contient parfois jusqu'à 60 0/0 de Ca O, CO³ Ca, etc...

On peut cependant noter une différence avec Zn S : alors que le recuit altère toujours la phosphorescence du Zn S, il améliore celle des sulfures alcalino-terreux qui s'était altérée avec le temps. Mais on peut donner une explication chimique du phénomène basée sur la tendance qu'ont ces sulfures à se polysulfurer ; les choses se passeraient ainsi :

Ca S phosphorescent + CO² de l'air + air $\rightleftharpoons$ CO³ Ca + Ca Sⁿ non phosphorescent et le recuit redonne Ca S phosphorescent.

CHAPITRE II

LES PARTICULARITÉS DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE LA WURTZITE PHOSPHORESCENTE

49 — I) Le Zn S est mieux cristallisé. Si l'on regarde attentivement les diagrammes des Zn S phosphorescents et si on les compare à celui de la würtzite non phosphorescente, on remarque un ensemble de raies qui ne figurent pas sur le diagramme de la würtzite. Ces raies supplémentaires apparaissent sur tous les diagrammes des Zn S phosphorescents et sur ceux-là seulement, quelle que soit la façon dont ils aient été préparés, ou leurs propriétés phosphorescentes.

D'autre part on ne peut les attribuer à B^2O^3 puisqu'on les voit aussi bien sur le diagramme du Zn S préparé par la méthode de l'explosion avec B^2O^3 que sur celui de ce même Zn S sans B^2O^3 .

L'oxyde de zinc doit également être mis hors de cause, quoiqu'il cristallise aussi dans le système hexagonal, car ces raies ne sont pas celles du diagramme de Zn O .

50 — On peut les attribuer soit à une superstructure cristalline soit simplement à un meilleur état de cristallisation du Zn S . La superstructure consisterait en un certain arrangement régulier des microcristaux hexagonaux, ce qui ferait une sorte de cristallisation à deux degrés. Mais cette explication reviendrait à considérer une nouvelle forme cristalline du Zn S , hypothèse bien difficile à admettre.

Le meilleur état de cristallisation du Zn S provoquerait l'apparition de raies de la würtzite qui ne viennent pas normalement sur les diagrammes. Cette idée se trouve d'accord avec ma conception de la dépendance étroite de la phosphorescence et de la structure cristalline : la phosphorescence ne peut apparaître que si le milieu cristallin est régulièrement formé.

Afin de trancher la question, il fallait faire le diagramme complet d'un Zn S phosphorescent et calculer si toutes les raies coïncident avec celles de la würtzite.

J'ai fait cette vérification et le résultat est conforme en tous points à l'idée d'un meilleur état de cristallisation.

51 — II) Effets de la pulvérisation sur la phosphorescence. On sait depuis longtemps que la pulvérisation altère la phosphorescence. Cette constatation est en elle-même un argument de plus en faveur de ma théorie, car pulvériser une poudre cristalline ne va pas sans détruire sa régularité en brisant plus ou moins les cristaux. Puisqu'en même temps la phosphorescence diminue, c'est qu'elle dépend étroitement de la structure cristalline avec ses détails.

L'étude des effets de la pulvérisation conduit aux résultats suivants :

52 — 1) La structure cristalline de la würtzite phosphorescente résiste mieux à la pulvérisation que celle de la würtzite non phosphorescente. Cela résulte de l'examen des diagrammes aux rayons X : les n^{os} 12, 6, 9 ont toujours la structure de la würtzite et cependant les dimensions des grains de ces poudres ont beaucoup diminué ; pour le n^o 12 le diamètre moyen des grains n'est plus que de $2\mu,7$ ce qui nécessite un très long broyage. Au contraire la würtzite naturelle (n^o 3) ou artificielle (n^o 15) broyées quelques minutes ont perdu leur structure.

On retrouve ici cette meilleure résistance aux actions extérieures déjà signalée à propos de l'acide borique.

53 — 2) La pulvérisation ne diminue pas la phosphorescence en transformant la würtzite en blende, comme cela a lieu pour la würtzite non phosphorescente. Le diagramme n° 12 est le même que le n° 1, or ils correspondent au même Zn S préparé par la méthode de l'explosion mais le n° 12 très broyé est cinq fois moins intense que le n° 1. En outre sur le diagramme n° 12, on ne trouve rien qui rappelle celui de la blende.

On pourrait penser que la pulvérisation diminue la phosphorescence parce qu'elle augmente le nombre des facettes des cristaux et que la lumière de phosphorescence, subissant ainsi des réflexions multiples, se trouve affaiblie. Mais les choses ne se passent pas ainsi, car si l'on immerge le Zn S dans un liquide dense et d'indice de réfraction élevé, un mélange de bromoforme et de chloroforme par exemple, on n'observe aucune différence importante.

L'explication de cette diminution de phosphorescence sans changement de structure est la suivante : la phosphorescence n'est intense que si le Zn S est bien cristallisé ; or un grain de sulfure présente toujours une surface irrégulière dont l'importance varie entre $0\mu,1$ et $0\mu, 5$. Dans cette couche externe, l'irrégularité augmente d'ailleurs progressivement vers l'extérieur du grain : c'est la zone inutile à la phosphorescence, son épaisseur reste du même ordre de grandeur quelle que soit la grosseur des grains. On conçoit dès lors que si le grain est de très petit diamètre, de l'ordre du micron, la phosphorescence soit faible car la zone inutile peut représenter jusqu'à 50 0/0 du grain, qui peut même être entièrement déchiqueté. Si le grain est gros, c'est le contraire qui se produit, l'épaisseur de la zone inutile n'est plus que de 1 à 5 0/0 du diamètre ; l'intérieur du grain régulièrement cristallisé constitue donc la seule zone utile à la phosphorescence, et on conçoit dès lors que celle-ci ne soit pas sensiblement altérée.

Une comparaison me fera peut-être mieux comprendre : soit un gros bloc d'une matière plastique, de cire molle...

Admettons qu'il soit composé de nombreux petits cubes. Appliquons une déformation brusque à la surface externe du bloc ; les petits cubes de la périphérie seront très déformés ; au contraire ceux du centre n'auront subi aucune altération et cela d'autant moins que le bloc est plus gros. Si maintenant la régularité de l'empilage des cubes conditionne étroitement un phénomène, il se produira régulièrement au centre, de moins en moins bien en allant vers l'extérieur et pas du tout à la périphérie. C'est quelque chose d'analogue qui se passe pour le Zn S.

Ces considérations permettent de comprendre les apparences décrites par A.-A. Güntz et dont il avait vainement cherché l'explication par des mesures de densité et par l'analyse chimique du ZnS. Il avait observé que l'éclat des cristaux fragmentés était beaucoup plus faible que celui des cristaux voisins restés intacts, mais que certains cristaux restés lumineux, n'étaient pas plus gros que certains fragments. En effet, normalement, les gros cristaux sont plus phosphorescents que les petits, mais si un petit cristal est resté très lumineux, c'est qu'il est mieux cristallisé qu'un fragment de même taille, sa zone utile à la phosphorescence est proportionnellement plus grande que celle du fragment.

54 — D'autre part j'ai vérifié que la pulvérisation abîme seulement la régularité du milieu sans modifier la structure de la maille cristalline : une nouvelle explosion rétablit l'état cristallin du Zn S. Il suffit d'ajouter 10 0/0 de Zn S phosphorescent bien pulvérisé au mélange explosif $\text{Zn} + \text{S}$, le Zn S, résultant a la même intensité que le Zn S produit par $\text{Zn} + \text{S}$ seuls, tandis qu'il y a affaiblissement si l'on met dans le mélange explosif la même proportion de matière inerte, de Zn S pur et non phosphorescent par exemple. Ainsi l'explosion qui n'a pu donner à ce Zn S la structure nécessaire, a pu rendre sa régularité à la structure du Zn S phosphorescent pulvérisé.

55 — 3) **Relation numérique entre la phosphorescence et la pulvérisation.** Je me suis efforcé d'introduire un élément quantitatif dans l'étude des effets de la pulvérisation sur la phosphorescence et pour cela j'ai cherché à établir empiriquement une relation numérique entre l'intensité de la phosphorescence et le diamètre des grains de la poudre. Comme en réalité elle n'est pas parfaitement homogène, c'est le diamètre moyen des grains que j'ai considéré.

Voici comment j'ai procédé : je pulvérisais au mortier du Zn S phosphorescent préparé par la méthode de l'explosion sans acide borique. Ce mode de pulvérisation donne des poudres bien homogènes à condition d'opérer avec précaution et patience (24 heures en plusieurs fois pour avoir la poudre la plus fine). Je mesurais les intensités de phosphorescence avec le phosphoromètre à tubes de R. Coustal, appareil commode, de précision suffisante et qui a l'avantage de ne faire intervenir que des lumières de phosphorescence (l'appareil étant étalonné par ailleurs).

Les degrés phosphorométriques de l'appareil sont les logarithmes à base 2 de l'intensité.

Il fallait contrôler l'homogénéité de la poudre en mesurant le diamètre des grains. J'opérais ainsi : je déterminais d'abord le diamètre moyen d'un grain en mesurant avec l'oculaire micrométrique son diamètre dans deux directions et je répétais l'opération avec plus de mille grains de la poudre considérée.

Avec les chiffres ainsi obtenus, je dressais ensuite un tableau de répartition des diamètres et je traçais la courbe de répartition en portant en abscisses les diamètres et en ordonnées le nombre de fois où je les avais trouvés. Si cette courbe présentait deux ou plusieurs maxima, c'est que la pulvérisation avait été insuffisante pour rendre la poudre homogène, et il fallait la passer de nouveau au mortier jusqu'à ce qu'une vérification ultérieure ait fait apparaître une répartition homogène de la taille des grains.

Si au contraire la courbe avait la forme classique de courbe en cloche avec un seul maximum bien net, la poudre était suffisamment homogène et l'on pouvait parler du diamètre moyen de l'ensemble de ses grains.

Pour plus de précision, j'adoptais pour ce diamètre moyen non pas l'abscisse du maximum, mais la moyenne pondérée déduite du tableau de répartition.

J'ai groupé les résultats numériques dans le tableau suivant :

$d = \text{diamètres}$ moyens en microns	$x = \log_{10} d$	$Y = \text{degré phosphorométrique} = \log_2 I$ mesuré	calculé
16 μ	1,20	6,8	6,9
10 μ	1	6,3	6,2
* 4,4 μ	0,64	5,5	5
2,7 μ	0,43	4,4	4,3
1,3 μ	0,11	3,3	3,3

* ce Zn S avait été préparé par la méthode du four.

La courbe expérimentale est une droite ne passant pas par l'origine ; on trouve comme plus probable : $Y = \frac{10}{3} x + 2,9$. Les écarts sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales (les mesures de d étaient faites avec une précision de 0,2 environ), et le seul point aberrant correspond au Zn S préparé différemment des quatre autres.

La relation : $\log_2 I = \frac{10}{3} \log_{10} d + 2,9$ peut-être simplifiée en faisant intervenir l'intensité I_m qui correspond au degré phosphorométrique 10, c'est-à-dire l'intensité maxima que peut prendre le Zn S employé dans la fabrication du phosphoromètre lorsqu'on l'irradie avec l'arc à mercure. I_m ne correspond bien entendu à aucun maximum de courbe mais c'est une notion bien définie.

$$\text{On trouve ; } \frac{I}{I_m} = \frac{d}{135}, d \text{ en microns.}$$

Ainsi la courbe représentative de $I = f(d)$ serait une droite passant par l'origine. On peut être surpris de la simplicité de

ce résultat : la phosphorescence est proportionnelle à la grosseur des grains, et elle ne s'annulerait que quand d tend vers zéro.

Mais l'approximation des mesures n'autorise pas une telle extrapolation de la courbe et aucune déduction théorique ne peut légitimement être tirée de la forme de cette relation empirique. On peut seulement dire que dans la limite des diamètres étudiés la loi est sensiblement linéaire. Il y a accord avec l'explication que j'ai donnée du mode d'action sur la phosphorescence, de la pulvérisation qui, diminuant le diamètre des grains, réduit de même la zone centrale « du grain moyen » et avec elle la phosphorescence. De sorte que seule l'intensité est diminuée, mais la structure cristalline reste la même et aussi par conséquent la loi de décroissance. Or, il en est bien ainsi, la pulvérisation ne modifie pas la loi de décroissance. Ainsi se trouve écartée l'idée selon laquelle la pulvérisation engendrerait de la blende phosphorescente, car alors la loi de décroissance serait modifiée.

CHAPITRE III

ESSAI D'INTERPRÉTATION DE LA CORRÉLATION de la PHOSPHORESCENCE ET DE LA STRUCTURE CRISTALLINE.

56 — J'ai montré au cours de ce travail la dépendance étroite de la phosphorescence vis à vis de la structure cristalline qui conditionne toutes les particularités de la phosphorescence.

De l'ensemble de mes observations se dégage la remarque suivante : la structure cristalline conditionne la phosphorescence de la même façon qu'elle détermine les propriétés mécaniques des métaux. L'analogie entre ses modes d'action sur ces deux groupes de phénomènes, pourtant si différents, est frappante.

57 — En effet les caractéristiques du réseau cristallin métallique peuvent, d'après Bernal, se résumer ainsi :

1^o) Le « paquetage » des atomes est analogue à un paquetage compact de sphères. Le volume atomique d'un élément reste constant dans tout composé métallique ou solution solide que donne cet élément.

2^o) Un cristal de métal, lorsqu'il est soumis à un effort mécanique ne donne pas lieu nécessairement ni à un clivage ni à des fractures, mais il se déforme sans dépense appréciable d'énergie par des glissements de couches d'atomes le long de certains plans, dits plans de glissement. Cette propriété disparaît par la trempe ou l'introduction de petites quantités de matière étrangère. La cause de cette disparition serait une distorsion des réseaux cristallins.

3°) Un métal est capable d'incorporer dans sa structure, en proportions variables, d'autres atomes pour former des solutions solides. Ce pouvoir dissolvant dépendrait étroitement, ainsi que les propriétés mécaniques et électriques, de la maille cristalline. Il en serait différemment de la solubilité d'un élément métallique ; cette propriété dépendrait du degré de distorsion résultant de l'introduction de l'élément étranger dans la maille cristalline. La solubilité serait donc une propriété spécifique de l'élément.

58 — Si maintenant on passe au Zn S phosphorescent :

1°) La blende et la würtzite peuvent se représenter par un empilement compact de sphères, les couches successives n'étant pas disposées de la même façon dans les deux édifices cristallins.

2°) La différence cristallographique entre elles disparaît facilement par la pulvérisation qui transforme rapidement la würtzite non phosphorescente en blende, c'est-à-dire produit ce glissement des atomes de la position würtzite à la position blende.

La würtzite phosphorescente au contraire ne subit pas cette transformation malgré une longue pulvérisation, comme je l'ai montré. Or la préparation du Zn S phosphorescent comporte toujours une trempe : brutale dans la méthode de l'explosion où la température de 3.000° n'est atteinte que pendant quelques secondes ; plus douce mais avec adjonction d'une trace de phosphorogène dans les méthodes de cuisson au four, et si mes essais de trempe n'ont rien donné, c'est que je ne pouvais augmenter la chute de température que de 15 0/0. C'est bien une trempe qui a lieu, car si on recuit au four un Zn S phosphorescent, sa phosphorescence est altérée, ce qui signifie qu'une modification de son état cristallin s'est produite. Ainsi se trouve amenée à la température ordinaire sous forme durable, la würtzite avec sa particularité cristalline qui la rend phosphorescente.

Il y a accord avec mon observation que la température de cuisson à mesure qu'elle s'élève a de moins en moins besoin d'auxiliaires (fondants, phosphorogène, etc...) pour rendre le Zn S phosphorescent.

On est ainsi conduit à penser par analogie avec ce qui se passe dans la structure cristalline des métaux, que la particularité cristalline qui détermine l'aptitude à la phosphorescence serait une distorsion de la maille cristalline de la würtzite, et par suite que l'action catalytique, positive ou négative, des métaux hyperactifs s'exercerait sur cette distorsion. J'ai essayé de la mettre en évidence mais sans succès. L'appareil utilisé étant peu sensible, on ne peut rien conclure si ce n'est que la distorsion, si elle existe, doit être assez peu accentuée. On peut par contre tirer argument du fait qu'un Zn S phosphorescent préparé par la méthode de l'explosion et empoisonné par du Co à une dose qui ne laisse plus trace de phosphorescence, conserve le diagramme du Zn S sans Co . Cela signifie que l'action de Co est très fine et de plus que ce n'est pas en catalysant la transformation de la würtzite en blende qu'il empoisonne la phosphorescence, ce qui est conforme aux idées ci-dessus.

3°) On peut poursuivre l'analogie cependant moins complète ici et proposer le classement suivant : d'une part l'ensemble des métaux qui agiraient en quelque sorte de l'extérieur sur la maille cristalline du Zn S phosphorescent par compression ou dilatation, le cas le plus simple étant celui du Cd dans la méthode au four, qui forme une maille mixte avec Zn S grâce à l'isomorphisme de Cd S et de la würtzite. (Il n'en est pas de même dans la méthode de l'explosion où les cristaux mixtes n'ont pas le temps de se former). Et d'autre part, les métaux hyperactifs qui agiraient sur la torsion du réseau cristallin, cette action plus interne étant rendue possible parce que leurs diamètres atomiques sont voisins de celui du Zn qu'ils précèdent immédiatement dans la classification périodique des éléments (on pourrait même

ajouter, toujours par analogie avec les structures métalliques, que les volumes atomiques restent constants).

Je propose donc les hypothèses suivantes sur la façon dont la phosphorescence dépend de la structure cristalline :

a) La température élevée détermine sa formation (avec un catalyseur si c'est par cuisson au four).

b) La trempe amène à la température ordinaire la würtzite avec la particularité qui la rend apte à la phosphorescence : sans doute une certaine distorsion de la maille.

c) L'intensité de la phosphorescence dépend particulièrement de la régularité du milieu cristallin. C'est le rôle des fondants de l'assurer. Je l'ai montré nettement dans le cas de l'acide borique dont l'effet principal est d'augmenter beaucoup l'intensité de la phosphorescence.

La pulvérisation au contraire la diminue en détruisant cette régularité du milieu.

d) L'existence même de l'aptitude à avoir une phosphorescence visible et les qualités de cette phosphorescence dépendent des tensions internes des réseaux cristallins, par exemple des compressions et dilatations causées par la plupart des métaux et des corps en général ou encore des distorsions résultant de l'action des métaux hyperactifs.

Il peut paraître surprenant de faire dépendre les propriétés luminescentes ou tout au moins l'aptitude à produire les phénomènes luminescents, des particularités de la structure cristalline. On connaît cependant un autre phénomène physique où la structure cristalline joue un rôle un peu analogue : c'est le ferro-magnétisme des cristaux tels que la pyrrhotine, dont la structure conditionne les propriétés magnétiques élémentaires.

NOTE

Sur les inconvénients physiologiques et les dangers que présente la méthode de l'explosion.

La préparation du Zn S phosphorescent par la méthode de l'explosion présente de graves inconvénients pour la santé des expérimentateurs, non spécialement protégés. Après les avoir énumérés très sommairement, j'indiquerai ce qu'il faut faire pour les éviter.

I) Liste des dangers

1) L'obligation d'employer des poudres impalpables pour préparer le mélange explosif conduit à faire de véritables brouillards qui imprègnent la peau et les cheveux. D'autre part $\text{Zn} + \text{S}$ est un explosif brisant qui peut détonner au choc. Les récipients clos ou de résistance moyenne sont mis en morceaux ; R. Coustal et moi-même avons failli en être victimes plus d'une fois. Une simple allumette amorce la réaction ; il vaut mieux se servir de Phosphore blanc, mais il y a parfois inflammation spontanée.

2) L'explosion dégage un épais nuage de Zn S avec SO^2 parfois en quantité notable. S'il y a un excès de S ou un corps oxydant ajouté au mélange explosif, SO^2 peut provoquer une suffocation ; d'autre part un état d'anaphylaxie vis-à-vis de SO^2 est vite réalisé.

Le nuage de Zn S est constitué par de fines particules qui imprègnent instantanément la peau, les yeux et les muqueuses respiratoires déjà irritées par SO^2 ; ce Zn S est assez fortement adhésif.

Or Zn S ou en tout cas Zn semble être à la base de l'action hémolysante et nucléolytique du venin de serpent ; Zn S est décomposé par la sueur et par le suc gastrique ; enfin Zn ne s'élimine que très lentement de l'organisme. Aussi des précautions sont-elles prescrites dans l'industrie des sels de Zn .

Pour avoir, au début de nos recherches, négligé de nous protéger convenablement, R. Coustal et moi-même, avons eu chacun une bronchite grave en été. A chaque manipulation de Zn S , R. Coustal éprouvait de fortes migraines et il me venait aux mains une dermatose persistante ; j'ai eu (par accumulation du Zn dans le foie) un grave ictère qui m'a tenu plus de 2 mois éloigné du laboratoire. Enfin, R. Coustal et moi-même restons sensibilisés à SO^2 .

II. — Les moyens de protection

Je décris ici ceux que je considère, à l'expérience, comme les plus efficaces, mais il peut en exister d'autres que chaque expérimentateur adaptera à ses propres besoins. Toutefois rien ne saurait suppléer le port du masque pendant l'explosion.

A) *Au cours de la préparation.* — Pendant la pulvérisation du S , il suffit de recouvrir le tamis d'un linge fin qui entoure le pilon, c'est le procédé utilisé en pharmacie dans la pulvérisation des produits irritants (ipéca, etc...). On peut également mettre un mouchoir devant le nez et la bouche.

Les mêmes précautions s'appliquent quand on pulvérise Zn S et qu'on le mélange aux fondants avant la cuisson au four ; toutefois, si la quantité de Zn S est importante, il faut avoir recours au masque protecteur. Pour le mélange du Zn et du S et le tamisage, il est prudent de mettre le masque. Un procédé consiste à mettre le S et le Zn dans une bouteille de verre de grandes dimensions et d'agiter vigoureusement celle-ci pendant plusieurs heures avec un appareil à agiter, mais cela ne dispense pas de l'écrasement préalable du S ni

du tamisage final ; pour celui-ci il faut également recouvrir le tamis et l'agiter dans une boîte profonde, de façon à empêcher les poudres de se répandre dans l'air.

Il est bon de recouvrir ses vêtements d'une blouse, de mettre des gants de cuir, de se couvrir la tête et, lorsqu'une opération est terminée, de se laver soigneusement les mains et la figure.

B) *Pendant l'explosion.* — Pour la préparation du Zn S au four, il suffit de mettre l'appareil sous une hotte tirant bien, comme d'usage dans les laboratoires.

Au contraire, c'est en plein air, dans un espace isolé, que doit se faire l'explosion.

Le mélange explosif est placé dans un récipient de ciment dont les parois et le fond sont épais. Ce récipient ne doit pas avoir de couvercle qui serait brisé et projeté au cours de l'explosion, mais être largement ouvert.

L'opérateur doit avoir une blouse de toile écrue, des gants de cuir et un chapeau, il sera ainsi protégé contre les brûlures, les projections, les retours de flamme, les explosions spontanées, ses cheveux seront à l'abri du SO^2 et du Zn S . Enfin, et c'est là la protection la plus essentielle, il devra être muni d'un masque protecteur « idoïne ».

Il s'agit d'arrêter SO^2 et de fines poussières de Zn , de S et surtout de Zn S , constituant un épais nuage de fumée, pendant un temps qui n'excède pas quelques minutes. Le charbon ne peut convenir parce qu'il est rapidement mis hors d'usage par les fines poussières solides qui détruisent ses propriétés absorbantes.

J'ai cherché parmi les masques utilisés dans l'industrie un masque qui réponde aux conditions ci-dessus et nous avons, M. Coustal et moi-même, eu pleine satisfaction du masque de respiration de la maison Draeger, de Lübeck. Ce masque se compose d'une partie en cuir qui couvre le front, les joues, le nez et le menton. Deux larges ouvertures vitrées sont prati-

quées pour les yeux. Le masque est tenu à la tête par plusieurs courroies élastiques réglables qui permettent de l'appliquer hermétiquement à la figure. La protection des voies respiratoires est assurée par une partie métallique sertie qui couvre la base du nez et la bouche et se termine par un large tube muni d'un pas de vis. A ce pas de vis s'adapte exactement une boîte métallique circulaire qui contient le filtre chimique et dont la base est percée de trous. L'air vicié passe obligatoirement à travers le filtre, ainsi que l'air expiré en sens inverse.

On peut adapter au masque proprement dit différents filtres chimiques, suivant le milieu toxique. Sur ma demande, la maison Draeger nous a fourni des filtres qui arrêtent totalement SO_2 et les fines poussières de sulfures sans gêner notablement la respiration.

Lorsqu'après un long usage, on perçoit un peu de SO_2 au cours d'une explosion, chose très aisée lorsqu'on est sensibilisé, il suffit de mettre un filtre chimique neuf.

Le port du masque laisse l'expérimentateur libre de tous ses mouvements.

Ainsi protégé, l'opérateur devra prendre quelques précautions contre la flamme de l'explosion : le mélange explosif sera placé en tas dans le récipient. Au sommet du tas, on déposera avec une pince un morceau de phosphore blanc sec et on touchera le phosphore au moyen d'une longue tige dont l'extrémité sera chaude. L'opérateur se retirera ensuite rapidement dans la direction d'où vient le vent.

Une dernière précaution est d'attendre que la masse soit complètement refroidie avant de recueillir le produit qui reste longtemps chaud et qui, si la masse n'a pas entièrement réagi, peut donner lieu à des explosions tardives, alors que l'on croit toute la réaction terminée.

RÉSUMÉ

Les sulfures alcalino-terreux phosphorescents forment un groupe à part parmi les corps phosphorescents (1).

Leur préparation exige toujours une température élevée.

J'ai établi que la compréhension des particularités de la phosphorescence implique la connaissance détaillée des particularités de l'état cristallin du sulfure (3).

Les arguments sont tirés de considérations basées d'une part sur les méthodes de préparation du Zn S phosphorescent et d'autre part sur l'étude de sa structure (4).

Dans la méthode de Sidot, Zn S devient phosphorescent par simple modification de son état cristallin (10).

Dans les méthodes par cuisson au four, l'action favorable des additions fusibles n'est pas due à une action chimique mais uniquement à une action favorable à la réalisation de l'état cristallin (13).

J'ai établi la relativité de la notion de fondant ; à mesure que la température de cuisson augmente, son action devient prépondérante (17).

J'ai préparé occasionnellement un Zn S hypersensible aux rayons infra-rouge (50 fois plus au moins que les autres Zn S) (21).

Mon hypothèse directrice sur la dépendance de la phosphorescence vis-à-vis de la structure cristalline m'a conduit à découvrir grâce au Zn S hypersensible ci-dessus une phosphorescence infra-rouge du Cd S (20) et à expliquer de façon satisfaisante les apparences observées sur la phosphorescence des mélanges de Zn S et Cd S cuits au four (25-27).

Ma conception théorique contraire aux hypothèses qui avaient été proposées de grosses molécules complexes photo-

luminescentes, se trouve d'accord avec l'existence d'un Zn S phosphorescent en l'absence de phosphorogène (29).

J'interprète l'action des métaux hyperactifs comme une action catalytique sur la structure cristalline (30).

Ma conception se trouve confirmée par la méthode par explosion de R. Coustal ($\text{Zn} + \text{S} = \text{Zn S}$ phosphorescent) (32).

J'ai cherché à perfectionner cette méthode pour étudier les variations corrélatives de la phosphorescence et du milieu cristallin : à la différence d'une compression préalable (33) de l'action des fondants (34), des vitrifiants (35), ou du recuit (36), l'anhydride borique m'a permis d'obtenir le résultat cherché et de vérifier l'exactitude de ma conception.

L'anhydride borique rend Zn S inaltérable à l'air et à l'humidité (37). Il augmente un peu la persistance et surtout l'intensité de la phosphorescence (jusqu'à 4 fois), sans changer la nature de la lumière, ni la loi de décroissance (38).

Il agit pour des doses comprises entre 2 et 20 0/0 avec optimum de 5 à 15 0/0 sans modifier la structure cristalline (40). C'est B^2O^3 qui agit : B et les borates sont nuisibles, sauf le borate d'Am (41)

B^2O^3 agit par dissolution du Zn S au fur et à mesure de sa formation. C'est un fondant, c'est-à-dire en réalité un dissolvant qui améliore la cristallisation du milieu, on peut le retirer une fois son rôle rempli (42).

Une étude systématique des Zn S par les rayons X (44), m'a montré que le Zn S phosphorescent est de la würtzite (46).

J'ai vérifié que les autres sulfures phosphorescents sont cristallisés (48).

J'ai trouvé quelques-unes des particularités de la structure du Zn S phosphorescent : il est mieux cristallisé (49) ; il résiste mieux à la pulvérisation (52) ; la pulvérisation altère la phosphorescence sans transformer la würtzite en blende, mais en diminuant la régularité cristalline du milieu (53-54).

J'ai établi une relation empirique entre l'intensité de la phosphorescence et le diamètre moyen des grains du Zn S (55).

Le fait que la pulvérisation diminue l'intensité de la phosphorescence sans modifier la loi de décroissance est d'accord avec mon explication de l'effet de la pulvérisation (55).

J'ai montré l'analogie de la dépendance de la phosphorescence vis-à-vis de la structure cristalline du Zn S avec la dépendance des propriétés mécaniques des métaux vis-à-vis de leur structure cristalline (57-58).

Cela m'a conduit à proposer l'hypothèse selon laquelle la structure cristalline agit sur l'intensité de la phosphorescence par sa régularité et, sur l'existence même d'une phosphorescence visible et des qualités de cette phosphorescence, par les compressions et dilatations de la maille cristalline, et surtout par les distorsions causées par l'introduction des métaux hyperactifs dont le rôle s'expliquerait ainsi (59).

Le travail se termine par une note sur les inconvénients physiologiques et les dangers de la méthode par explosion (60).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ANALYSE DES CORPS GRAS PAR LES RAYONS X

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 Mai 1931,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

S. CHARLÉTY.

1931. — Imp. LOUIS BELLENAND ET FILS, à Fontenay-aux-Roses. — 43.549.



